

⑫ 公開特許公報(A)

平2-305832

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)12月19日

C 08 K 5/23

KBC

7167-4J

C 08 J 3/20

C

7918-4F

C 08 L 67/02

KJY

8933-4J

101/00

LSY

6779-4J

D 06 P 3/00

D

7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑬ 発明の名称 熱可塑性樹脂の着色法

⑰ 特 願 平1-127058

⑱ 出 願 平1(1989)5月19日

⑲ 発 明 者 林 和 彦 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社生産技術センター内

⑲ 発 明 者 大 木 泰 宏 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社生産技術センター内

⑲ 発 明 者 内 藤 保 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社生産技術センター内

⑳ 出 願 人 オリエント化学工業株式会社 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

㉑ 代 理 人 弁理士 高良 尚志

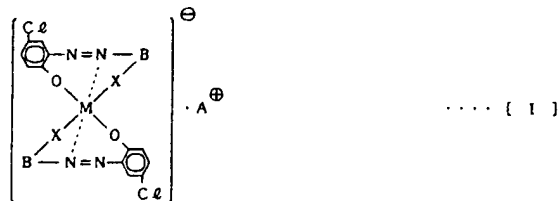
明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂の着色法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



[式中、Bはスルホン酸基を有しないカップリング成分の残基を示し、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO-又は-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示し、Aは水素、炭素数4～18の脂肪族アミン又はアルキレンオキシド付加アミンを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を用いることを特徴とする、熱可塑性樹脂の着色法。

2. 一般式[1]における対イオンA⁺が水素イオンである、請求項1記載の熱可塑性樹脂の着色法。

3. 一般式[1]におけるカップリング成分の残基Bが、下記の群



[式中、R'は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホンアミノを示す。]



[式中、R''は、水素又はハロゲンを示す。]

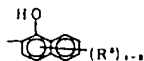




..... (d)

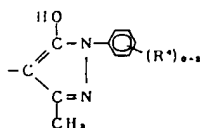


..... (e)



..... (f)

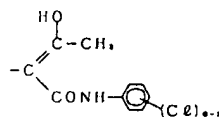
[式中、 $(R^3)_{0-2}$ は1～2個の置換基 R^3 を意味し、各 R^3 は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、水素又はヒドロキシを示す。]



..... (g)

[式中、 $(R^4)_{0-2}$ は0～2個の置換基 R^4 を意味し、各 R^4 は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又は C_{1-10} -アルキル

を示す。]



..... (h)

[式中、 $(C2)_{0-2}$ は0～2個の置換基 $C2$ を意味する。]



..... (i)

[式中、 R^5 は、フェニル、ハロゲン又は C_{1-10} -アルキルを示す。]



..... (j)

から選択されたものである。請求項1又は請求項2記載の熱可塑性樹脂の着色法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック、電機・電子部品用樹脂、フィル

ム、モノフィラメント等の熱可塑性樹脂を、1：2型金属アゾ錯塩染料を用いて着色する方法に関する。

[従来の技術]

従来、熱可塑性樹脂の着色には、その用途、目的に応じて種々の顔料や染料が用いられている。

顔料は、無機顔料と有機顔料に大別され、通常、無機顔料は、隠蔽力、耐光性、耐熱性、耐候性などが要求される部材に用いられる。

有機顔料は、無機顔料に比べ、色彩が豊富であり、鮮明であり、着色力がまさっている等の理由により、よく用いられている。

しかし、有機顔料も、一般に、染料と比較すれば樹脂に対する溶解性が悪く、使用するためには分散加工が必要である。その上、着色力に劣るため使用量を多くしなければならず、そのため、着色の対象となった樹脂に、その機械的強度の低下等の悪影響を与える一要因となっていた。

一方、アゾ系、アントラキノ系、フクロシアニン系、アジン系、トリアリルメタン系等の油溶

性染料や分散染料は、染料そのものが熱可塑性樹脂中に溶解して、分子状又はそれに近い状態になるため透明性に優れると共に、有機顔料に比べて僅かな添加量で濃度の高い着色成形品が得られる利点がある。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、従来使用されてきた油溶性染料は、耐熱性や耐光性が十分であるとは言い難い。

近時盛んに用いられている構造用、或は機械部材用として適合する高性能プラスチック、すなわち汎用エンジニアリングプラスチックと呼ばれる熱可塑性樹脂は、成形温度が高温であるもの、例えば250℃を越えるようなものも多い。

そのため、従来は、熱可塑性樹脂の着色に油溶性染料を使用しても、成形温度が高温である場合は成形時に昇華や退色が生じるので殆ど実用に供し得ず、また、低温で成形された製品であっても、光により変退色を受け易かった。

本発明は、従来の熱可塑性樹脂の着色方法に存した如上の問題点に鑑み完成されたものであり、

その第1の目的は、汎用プラスチックや汎用エンジニアリングプラスチックなどにおける比較的高い成形温度にも十分耐え得る、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

また本発明の第2の目的は、着色力が大きく、透明性及び色彩鮮明性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

更に本発明の第3の目的は、プラスチックの機械的強度の低下、成形収縮率の変化、発泡阻害等の障害が生じ難い熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

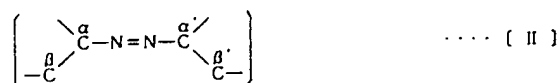
本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を積み重ねた結果、4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする特定のモノアゾ系色素の金属錯塩染料を使用して熱可塑性樹脂を染色した場合に、比較的高温の着色・成形条件においても、また光によっても変退色し難く、而も成形後においても色調が鮮明であり、且つ着色度が高いことを見出し、茲に本発明を完成したものである。

イオンA⁺が第1級～第3級アミンのアンモニウム又は第4級アンモニウム或はカチオン界面活性剤などである所謂カチオン交換したものを用いると、樹脂に対する分散性、溶解性が増すために着色性に優れる。

また、本発明方法において一般式〔I〕における対イオンA⁺が水素イオンであるものを使用すると、上記のようなアミン塩型金属錯塩染料を用いるよりも、耐移行性及び耐熱性に優れる。

本発明方法においては、上述の如く、モノアゾ系色素の1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂の着色剤として用いるものである。

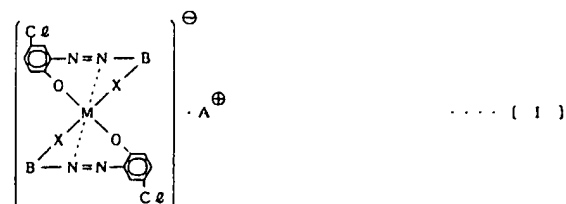
一般に、下記一般式〔II〕で表わされるモノアゾ系色素



が下記一般式〔III〕で表わされる金属錯塩染料

すなわち、本発明は、

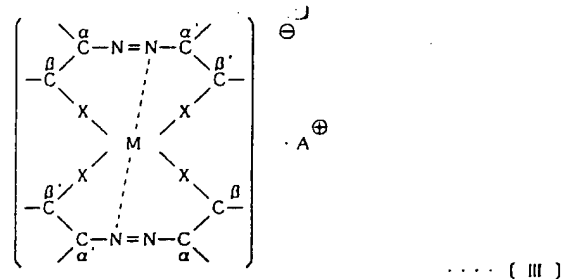
一般式



[式中、Bはスルホン酸基を有しないカップリング成分の残基を示し、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO-又は-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示し、Aは水素、炭素数4～18の脂肪族アミン又はアルキレンオキシド付加アミンを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を用いることを特徴とする、熱可塑性樹脂の着色法である。

本発明方法による着色が耐熱性、耐光性に優れる理由は明かではないが、使用する金属錯塩染料のジアゾ成分中の核置換クロル原子に因るものと推定される。

本発明方法において、一般式〔I〕において対



[式中、Xは-O-、-S-、-CO-または-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示す。]

を形成する場合、通常、アゾ基のβ、β'位の炭素にヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基等で代表される活性水素含有基が必要である。

本発明方法に用いる金属錯塩染料を形成するモノアゾ系色素は、一般式〔II〕に基づけば、β位にヒドロキシル基、核にクロルを有する4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とし、β'位にヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる活性水素含有基

を有する化合物をカップリング成分とするものである。

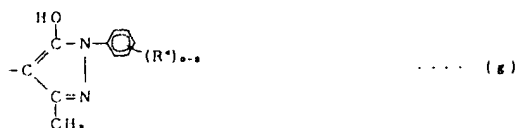
カップリング成分の化合物の好適な例としては、パラフェニルフェノールで代表されるパラ置換フェノール類、βナフトールで代表される核置換βナフトール類、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンで代表されるピラズロン系化合物、β-チオナフトールで代表される核置換β-チオナフトール類、アセト酢酸アニリドで代表されるアセト酢酸アニリド誘導体等を挙げることができる。

このようなカップリング成分の残基、すなわち一般式〔I〕におけるBの具体例としては、次のようなものを挙げることができる。



〔式中、R¹は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホ

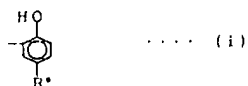
ゲン、メチル、メトキシ、水素又はヒドロキシを示す。〕



〔式中、(R²)₀₋₂は0～2個の置換基R²を意味し、各R²は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又はC₁₋₄-アルキルを示す。〕



〔式中、(Cℓ)₀₋₂は0～2個の置換基Cℓを意味する。〕



〔式中、R²は、フェニル、ハロゲン又は

ニルアミノを示す。〕



〔式中、R³は、水素又はハロゲンを示す。〕



〔式中、(R³)₁₋₂は1～2個の置換基R³を意味し、各R³は、互いに独立的に、ハロ

C₁₋₄-アルキルを示す。〕



一般式〔I〕で表わされる金属錯塩染料の金属Mは、錯体を形成し得る金属を指す。具体例として、2価または3価の金属から選ばれるクロム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。好ましくは、クロム、コバルト、ニッケルである。

本発明に係る金属錯塩染料の合成は、一般に良く知られているジアゾ化・カップリング反応によって得られるモノアゾ色素を、所望の金属錯塩化剤の存在下、水および／または有機溶媒、好ましくは、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール等の水溶性有機溶剤中に分散又は溶解し、pH調整剤を加えて、反応して得られる。

一般式〔I〕におけるAが水素である場合は、酢酸を含む水で希釈して沈殿せしめ、ろ取すること

により得られる。

Aがアミン又はカチオン界面活性剤である場合は、アミン又はカチオン界面活性剤を加えて反応した後、沈殿物をろ取することにより得られる。

金属錯塩化剤としては、塩化クロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、硫酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、酒石酸コバルト、塩化ニッケル、硫酸銅等の他、種々の金属キレート化剤が挙げられる。

アミンとしては、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ブトキシプロパノールアミン、ヘキシルオキシプロパノールアミン、ベンジルアミン、エチレンオキシド付加アミン等が挙げられる。

次に、具体的な参考例を挙げて一般式〔I〕で表わされる金属錯塩染料の合成法を説明する。勿論、これらは何ら本発明を制限するものではない。

参考例1（ジアゾ化・カップリング反応によるモ

ノアゾ色素の合成）

4-クロロ-2-アミノフェノール1分子量の塩酸塩水溶液を調製した後、冷却し、5℃以下に保持しながら亜硝酸ナトリウム1.0～1.2分子量を含む水溶液を滴下し、ジアゾ化する。

過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸水溶液で分解して、4-クロロ-2-アミノフェノールのジアゾニウム塩水溶液を得る。

次いで、このジアゾニウム塩水溶液を、予め、水酸化ナトリウム水溶液に溶解したβ-ナフトール1分子量溶液中に滴下する。

5℃で数時間攪拌した後、20℃～60℃でカップリング反応する。

反応後、ろ過及び水洗を行い、乾燥して、254gの赤茶色色素①を得た。

色素①の構造式は、



で表されるものである。

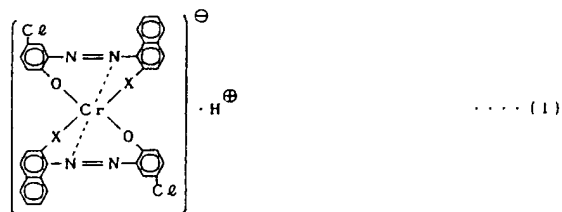
参考例2（色素の金属錯体化による1:2型金属錯塩染料の合成）

参考例1で得た色素①2分子量を20%エチレングリコールモノメチルエーテル水に溶解または分散した後、pHを6～7に調整する。

次に、別のフラスコにて、塩化クロム（クロム量0.85～1.2原子当量）を含む20%エチレングリコールモノメチルエーテル水溶液を調製し、前記色素溶液に注下した後、アルカリ性にし、90℃で、6時間反応する。

色素が全てクロム化されたことを確認した後、pHを6に調整し、ろ過、水洗、乾燥して、クロム錯塩染料(1)を得た。

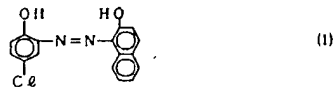
クロム錯塩染料(1)の構造式は、



で表されるものである。

次に、本発明に用いる4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする金属錯塩染料の例を列挙する。

勿論、本発明の方法に用いる染料はこれらに限られるものではない。



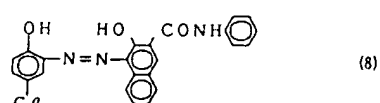
1:2型クロム錯塩



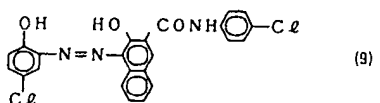
1:2型コバルト錯塩



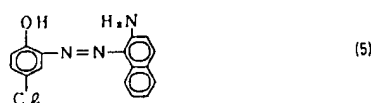
1 : 2 型 ニッケル 錯 塩



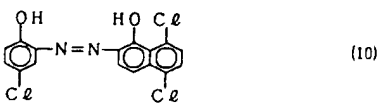
1 : 2 型 クロム 錯 塩


1 : 2 型 クロム 錯 塩
(ドデシルアミン塩)

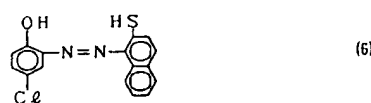
1 : 2 型 クロム 錯 塩



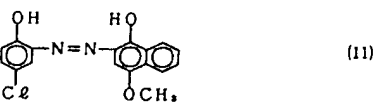
1 : 2 型 クロム 錯 塩



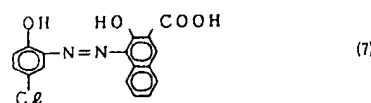
1 : 2 型 クロム 錯 塩



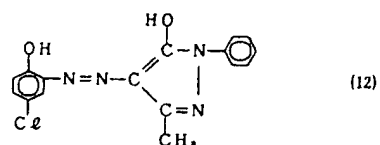
1 : 2 型 コバルト 錯 塩



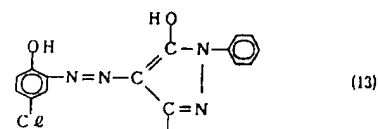
1 : 2 型 クロム 錯 塩



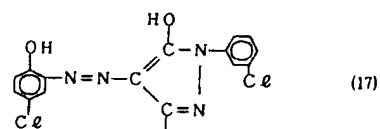
1 : 2 型 クロム 錯 塩



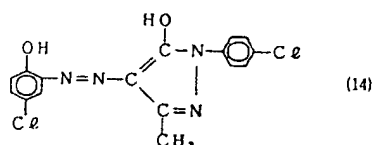
1 : 2 型 クロム 錯 塩



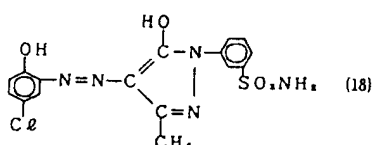
1 : 2 型 コバルト 錯 塩



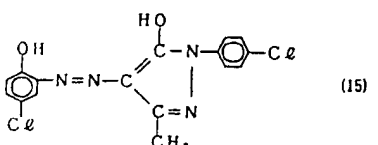
1 : 2 型 コバルト 錯 塩



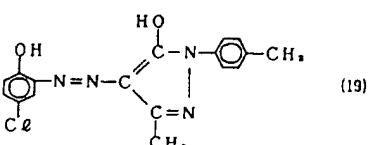
1 : 2 型 クロム 錯 塩



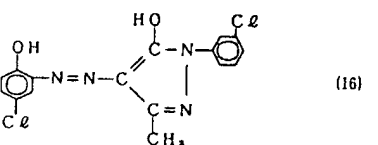
1 : 2 型 クロム 錯 塩



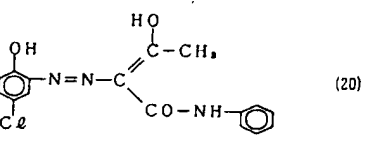
1 : 2 型 コバルト 錯 塩



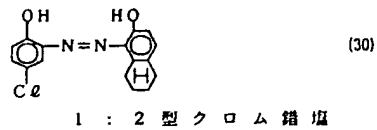
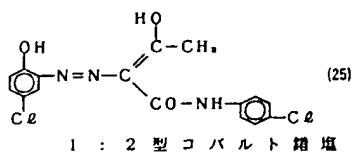
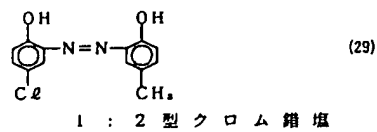
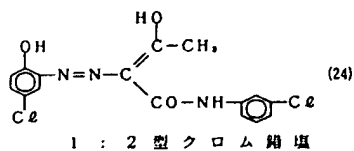
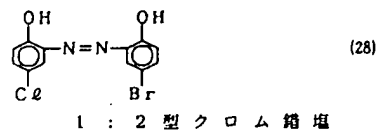
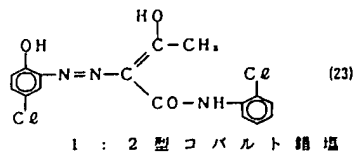
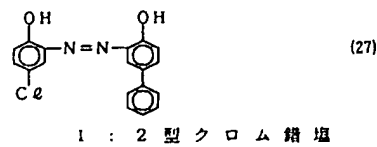
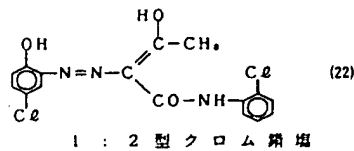
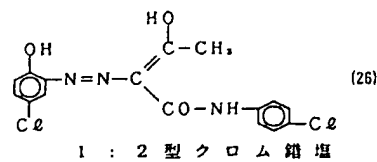
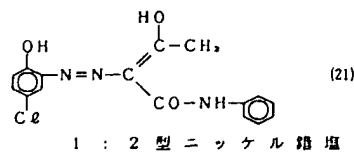
1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



上記染料例に代表される、一般式〔I〕で表される1:2型金属錯塩染料は、本発明の方法に使用する熱可塑性樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル等の汎用プラスチック及びポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテル等の汎用エンジニアリングプラスチック或は、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリイミド等の所謂スーパーエンジニアリングプラスチックとの溶融・混練りにより、樹脂を黄色～オレンジ色～赤色～紫色～黒色に着色することが出来る。

尚、ここにいう色相・色彩は樹脂に対する溶解色であり、金属Mにより異なる。金属としてクロムを用いた場合が最も深色であり、コバルト、ニッケル等の場合はクロムに比し浅色となる。

染料の使用量は、一般に熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは、0.05～0.5重量部である。

また、成形品の用途、目的に応じて、無機顔料

、有機顔料等の着色剤と配合・調色して使用できる。

〔発明の効果〕

本発明着色法によれば、従来行なわれてきた1:2型金属錯塩染料を用いる着色に比し耐熱性及び耐光性に優れ、而も色相鮮明な熱可塑性樹脂の着色物を得ることが可能である。

また、本発明着色法に用いる1:2型金属錯塩染料は、従来使用されてきたところの顔料とは異なり、樹脂に対する溶解性に長じるため、着色物の透明性に優れる上に、着色力が大きいので、たとえば顔料の1/2～1/10程度の少量の使用で、顔料と同等の濃度に着色できる。従って、本発明着色法によれば、従来プラスチック着色の際しばしば起きていた成形品の物性低下を容易に回避し得る。そのため、濃色マスターバッチも容易となり、更に、ポリアミドのごとく着色物を延伸して糸状、フィルム状にする場合の、抗張力、伸び等の物性への悪影響も回避容易である。また、着色物の耐移行性にも優れる。

このように、本発明着色法によれば、着色された熱可塑性樹脂についての、射出成形、押出成形等の各種成形方法による成形加工及び自動車部品、OA機器、人工毛髪、ブラシ等への使用等を幅広い条件下で行ない得、その産業上の利用性は多大である。

[実施例]

以下、実施例により、さらに詳細に本発明を説明するが、いうまでもなく、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何ら制約を受けるものではない。

実施例 1

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(1)1重量部（以下、重量部を部と略す。）をステンレス製タンブラーに入れ、1時間よく攪拌した。

この混合物を、ペント式押出機（商品名：E30SV、エンブラ産業社製）を使い、260℃で溶融混合し、常法にて着色ペレットを作成した。

次にこのペレットを、80℃で3時間乾燥処理

した後、射出成形機（商品名：K25-C、川口鉄工社製）にて通常の方法（240℃）でテスト板を作ったところ、黒色の成形板が得られた。

した後、射出成形機（商品名：K25-C、川口鉄工社製）にて通常の方法（240℃）でテスト板を作ったところ、黒色の成形板が得られた。

実施例 2

ポリブチレンテレフタレート（商品名：PBT-1401、東レ社製）500部と染料例(1)1部から、実施例1と同様に処理して紫黒色の成形板を得た。

実施例 3

ポリスチレン樹脂（商品名：グイヤレックスR 42108 1、三菱モンサント社製）500部と染料例(1)2部から、実施例1と同様に処理して透明な紫み黒色の成形板を得た。

実施例 4

ポリアミド樹脂（商品名：レオナ 1300S、旭化成社製）1000部と染料例(12)0.5部から、実施例1と同様に処理して赤色の成形板を得た。

実施例 5

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-30

01、東レ社製）1000部と染料例(2)1部から、実施例1と同様に処理して紫色の成形板を得た。

実施例 10

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(9)1部から、実施例1と同様に処理して赤黒色の成形板を得た。

実施例 11

ポリブチレンテレフタレート（商品名：PBT-1401、東レ社製）500部と染料例(16)1部から、実施例1と同様に処理して赤色の成形板を得た。

実施例 12

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(20)1部から、実施例1と同様に処理して褐色の成形板を得た。

実施例 13

ポリスチレン樹脂（商品名：グイヤレックス

実施例 6

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(3)1部から、実施例1と同様に処理して赤紫色の成形板を得た。

実施例 7

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(4)（C.I.-アミン塩）1部から、実施例1と同様に処理して紫黒色の成形板を得た。

実施例 8

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例(27)1部から、実施例1と同様に処理して茶色の成形板を得た。

実施例 9

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-30

R 4 2 1 0 8 1. 三菱モンサント社製) 5 0 0 部と染料例(24)2部から、実施例1と同様に処理して透明な橙色の成形板を得た。

次に、本発明に用いる金属錯塩染料染料におけるジアゾ成分のみを別のものに代えた1:2型金属錯塩染料、すなわち比較染料を使用した比較例を示す。

比較例1

比較染料(4)を用いる外は実施例1と同様にして青黒色の成形板を得た。

比較例2

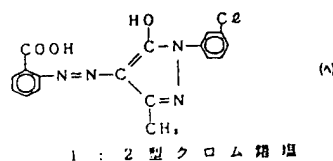
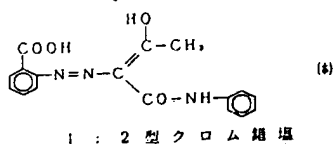
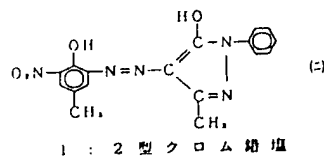
比較染料(5)を用いる外は実施例2と同様にして青紫色の成形板を得た。

比較例3

比較染料(6)を用いる外は実施例3と同様にして半透明の褐色の成形板を得た。

比較例4

比較染料(7)を用いる外は実施例4と同様にして成形板を得た。色は淡褐色であったが、発色が悪く、満足な着色品といえるものではなかった。



以上の実施例及び比較例に関し、耐熱性、耐光性、耐移行性及び色彩鮮明性について、下記により評価を行なった結果を第1表に示す。

耐熱性

射出成形の条件を300℃とし、3分間その温度に保持した後、上記実施例と同様にテスト板を

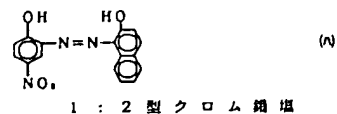
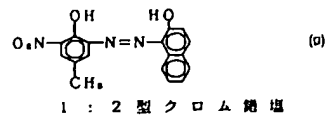
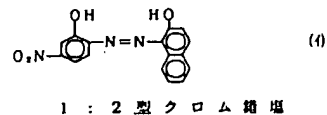
比較例5

比較染料(8)を用いる外は実施例12と同様にして橙色の成形板を得た。

比較例6

比較染料(9)を用いる外は実施例11と同様にして赤色の成形板を得た。

上記比較例に用いた比較染料を以下に示す。



作成し、常態との変退色の度合を、グレー・スケール(JIS L0804)にて判定した。

耐光性

フェードメーター(カーボンアーク式)に40時間かけ、常態との比較をブルー・スケール(JIS L0841)にて判定した。

耐移行性

無着色の成形板2枚の間に200g/cm²の荷重で挟み、120℃で24時間保持して、その無着色の成形板への汚染度合をグレー・スケール(JIS L0805)で判定した。

色彩鮮明性

肉眼により評価した。○は優良、○は良、△はやや不良、×は不良をそれぞれ示す。

第 1 表

手 続 補 正 書 (自 発)

平成 1 年 6 月 3 0 日

	No.	染料例	耐熱性 (級)	耐光性 (級)	耐移行性 (級)	樹 脂	色 彩	色彩鮮 明性
実 施 例	1	1	5	8	5	PA	黒	○
	2	1	5	7	5	PBT	紫黒	○
	3	1	5	7	5	PS	紫み黒	○
	4	12	5	7	5	PA	赤	○
	5	2	4-5	7	5	PA	紫	○
	6	3	4-5	6	5	PA	赤紫	○
	7	4	4	5	4-5	PA	紫黒	○
	8	27	4-5	5	5	PA	茶	○
	9	10	4-5	5	5	PA	黒	○
	10	9	4-5	5	5	PA	赤黒	○
	11	16	5	5	5	PBT	赤	○
	12	20	4-5	5	5	PA	橙	○
	13	24	4	5	5	PS	橙	○
比 較 例	1	イ	3	3	5	PA	青黒	○
	2	ロ	3	4	5	PBT	青紫	○
	3	ハ	4	4	5	PS	褐色	△
	4	ニ	1	-	5	PA	淡褐色	×
	5	ホ	2-3	5	5	PA	橙	○
	6	ヘ	4-5	5	5	PBT	赤	○

第 1 表中、PA はポリアミド、PBT はポリブチレンテレフタレート、PS はポリスチレンを、それぞれ示す。また、比較例 4 については、熱による退色が著しく、耐光性を判定することができなかった。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 1 2 7 0 5 8 号

2. 発明の名称

熱可塑性樹脂の着色法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市旭区新森 1 丁目 7 番 1 4 号

名称 オリエント化学工業株式会社

代表者 高橋 衛 二

4. 代理人 〒540

住所 大阪市中央区谷町 1 丁目 7 番 3 号

天満橋千代田ビル 伊藤国際特許事務所

電話 大阪 (06) 945-1066 ~ 7 番

氏名 (9552) 弁護士 高 良 尚 志

5. 補正の対象

(1) 願書の請求項の数の欄

(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 願書の補正は別紙の通り

(2) 明細書第 28 頁第 5 行の「ポリブチレンテレフタレート」を「ポリブチレンテレフタレート」と補正する。

(3) 明細書第 30 頁第 10 行の「ポリブチレンテレフタレート」を「ポリブチレンテレフタレート」と補正する。

以上

関

1. 7. 3

Szekely, Peter

From: Graham, John
Sent: Tuesday, September 17, 2002 12:42 PM
To: Szekely, Peter
Subject: Completed Translations of JP 64-016868 and JP 02-305832

Peter:

Please find attached the translations you requested for Serial Nos. 09/876,652 and 09/780,729. The branch is moving towards delivery of translations electronically. We will not return the foreign language document you submitted nor the paper translation; they will be kept on file in the branch and are available at your request. Please forward any feedback or questions to myself or Arti Shah. My phone number is 308-3293.



2305832.ja.wpd



64016868.ja.wpd

John R. Graham

Chief, Translations Branch
United States Patent and Trademark Office
2021 S. Clark Place
CP 3/4, Rm. 2C15
Arlington, VA 22202

(703) 308-3293
(703) 308-0989 (fax)

PTO 02-4465

CY=JP DATE=19901219 KIND=A
PN=02-305832

MEANS FOR COLORING THERMOPLASTIC RESINS
[Netsukasosei Jushi no Chakushokuho]

Akihiko Hayashi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D. C. September 2002

Translated by: FLS, Inc.

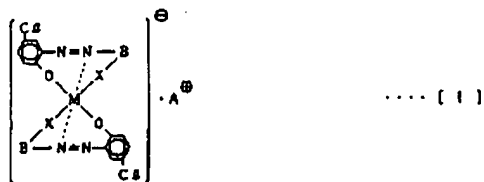
PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	02305832
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19901219
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	01127058
APPLICATION DATE	(22):	19890519
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08K 5/23; C08J 3/20; C08L 67/02, 101/00; D06P 3/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	HAYASHI, KAZUHIKO; OOKI, YASUHIRO; NAITO, TAMOTSU
APPLICANT	(71):	ORIENT CHEMICAL INDSTRIES, K.K.
TITLE	(54):	MEANS FOR COLORING THERMOPLASTIC RESINS
FOREIGN TITLE	[54A]:	Netsukasosei Jushi no Chakushokuho

1. Title

Means for Coloring Thermoplastic Resins

2. Claims

1. A means for coloring thermoplastic resins that is characterized by the use of 1:2 metallized azo dyes represented by the general formula:

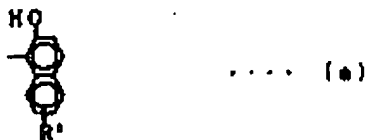


(wherein B indicates the residual group of a coupling component that does not contain a sulfonic acid group; X is adjacent to the azo group and indicates -, -S-, -CO₂-, or H-; M indicates a divalent or trivalent metal; and A indicates a hydrogen atom, C₄-18 aliphatic amine, or alkylene oxide-added amine).

2. The means for coloring thermoplastic resins stated in Claim 1, wherein the counter ion A in General Formula I is a hydrogen ion.

3. The means for coloring thermoplastic resins stated in Claim 1 or 2, wherein the residual group (B) of the coupling component in General Formula I is selected from the following group:

*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.



(wherein R¹ indicates H, acetylamino, methoxycarbonylamino, or methoxysulfonylamino),



(wherein R² indicates H or halogen),





.... (d)

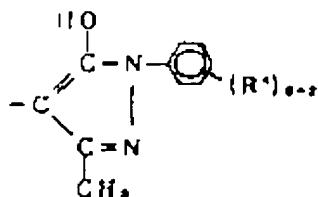


.... (e)



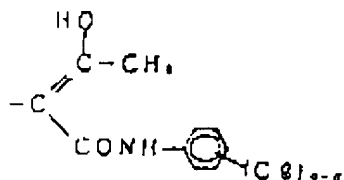
.... (f)

[wherein $(R^3)_{1-2}$ indicates 1 or 2 substituents R^3 , and R^3 s independently indicate halogen, methyl, methoxy, H, or hydroxyl],



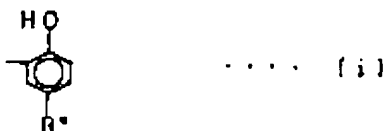
.... (g)

[wherein $(R^4)_{0-2}$ indicates 0 to 2 substituents R^4 , and R^4 s independently indicate halogen, sulfamoyl, or C_{1-14} alkyl],



.... (h)

[wherein $(Cl)_{0-2}$ indicates 0 to 2 substituents Cl],



(wherein R⁵ indicates phenyl, halogen, or C₁₋₁{illegible} alkyl), and



3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

The present invention pertains to a means that uses 1:2 metallized azo dyes for coloring thermoplastic resins, such as general-purpose plastics, engineering plastics, and resins for electric/electronic component use, films, monofilaments, etc.

[Prior Art]

For giving colors to thermoplastic resins, various types of pigments and dyes have been used according to the application and use.

Pigments are roughly divided into inorganic pigments and organic pigments, and inorganic pigments are usually used for components required to have hiding power, light resistance, heat resistance, weather resistance, and the like.

Organic pigments are more widely used owing to the fact that they are more colorful and brilliant and have better tinting strength than inorganic pigments.

When compared to dyes, however, organic pigments usually exhibit inferior solubility in resins, and they require dispersion processing prior to use. Moreover, they have inferior tinting strength and therefore must be used in large quantities. As a result, they become one of the factors that give the resin to be colored such adverse effects as a decrease in its mechanical strength and the like.

With respect to oil-soluble dyes and disperse dyes of the azo, anthraquinone, phthalocyanine, azine, triallylmethane, etc., types, because these dyes themselves dissolve in a thermoplastic resin into a molecular state or a state close to it, they have an advantage in that they exhibit excellent transparency and also in that they can yield colored molded products having high color intensity when used in smaller quantities than organic pigments.

[Problems that the Invention Intends to Solve]

However, the oil-soluble dyes that have been in use do not have sufficient heat resistance and light resistance.

Many high-performance plastics used widely in recent years that are suitable for structural or machine-component applications, that is, thermoplastic resins called general-purpose engineering plastics, are formed at high molding temperatures--for example, temperatures exceeding 250° C.

Therefore, up to present, even when oil-soluble dyes were used to color thermoplastic resins, they were sublimated or faded during the molding process if the molding temperature was high; thus, they are next to useless in practical applications. Products that are molded at low temperatures are also susceptible to fading/discoloration by light.

The present invention was achieved in view of the aforesaid problems of the existing means for coloring thermoplastic resins, and its first objective is to provide a thermoplastic-resin-coloring means that can endure relatively high molding temperatures used for general-purpose plastics, general-purpose engineering plastics, etc., thus exhibiting excellent heat resistance.

/265

A second objective of the present invention is to provide a thermoplastic-resin-coloring means that has strong tinting power and excellent transparency and color sharpness.

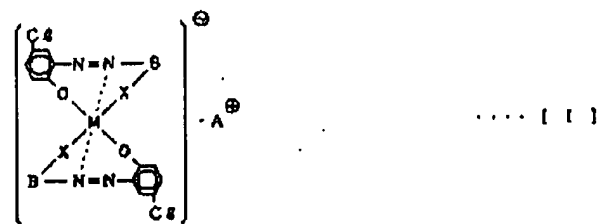
A third objective of the present invention is to provide a thermoplastic-resin-coloring means that causes hardly any adverse effects, such as a mechanical-strength decrease, mold-shrinkage change, foaming-process hindrance, and so forth, in plastics.

[Means of Solving the Problems]

The present inventors researched extensively to attain the aforesaid objectives and, as a result, learned that, when a metallized dye of a specific monoazo coloring matter that had 4-

chloro-2-aminophenol as the diazo component was used to dye thermoplastic resins, discoloration did not readily occur even under a relatively high-temperature coloring/molding condition or by light, that the color was sharp even after molding, and that the tinting strength was high, thereby completing the present invention.

That is, the present invention is a means for coloring thermoplastic resins that is characterized by the use of 1:2 metallized azo dyes represented by the general formula:



(wherein B indicates the residual group of a coupling component that does not contain a sulfonic acid group; X is adjacent to the azo group and indicates -O-, -S-, -CO₂-, or -NH-; M indicates a divalent or trivalent metal; and A indicates a hydrogen atom, C₄-18 aliphatic amine, or alkylene oxide-added amine).

Although it is not clear the reason why the coloring means of the present invention can achieve excellent heat resistance and light resistance, it is believed to be the effect of the nucleus-substituting chloro atoms within the diazo component of the employed metallized dye.

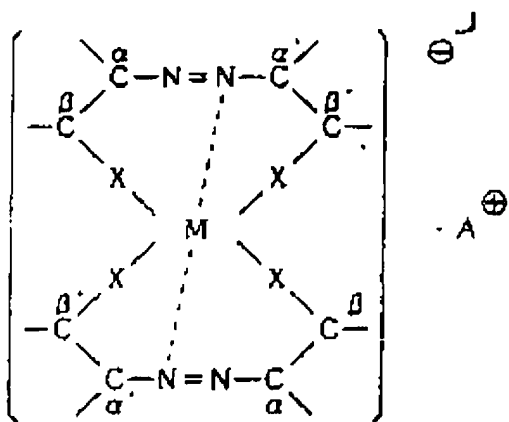
In the method of the present invention, if what is called a cation-exchange dye, that is, a dye whose counter ion A⁺ in General Formula I is an ammonium of a primary to tertiary amine, quaternary ammonium, or cationic surfactant, is used, dispersibility and solubility in resins increase, resulting in excellent tinting strength.

In the method of the present invention, if a dye whose counter ion A⁺ in General Formula I is a hydrogen ion is used, the resulting migration resistance and heat resistance are superior to those obtained when the aforesaid amine-salt-type metallized dyes are used.

As described in the foregoing, the method of the present invention uses 1:2 metallized azo dyes of monoazo coloring matters as the coloring agents for thermoplastic resins.

Generally speaking, in order for a monoazo coloring matter represented by the following formula II to form a metallized dye represented by the following general formula III





[III]

(wherein X represents -O-, -S-, -CO₂-, -NH-, and M represents a divalent or trivalent metal), the carbon atoms at the β, β' positions of the azo groups require an active-hydrogen-containing group, typical examples of which include a hydroxyl group, mercapto group, carboxyl group, amino group, etc.

Based on General Formula II, the monoazo coloring matter that forms the metallized dye used in the present invention is a coloring matter whose diazo component is 4-chloro-2-aminophenol that has a hydroxyl group at the β position and a chloro atom as the nucleus and whose coupling component is a compound that has an active-hydrogen-containing group selected from a hydroxyl group, mercapto group, carboxyl group, and amino group at the β 266

position.

Some suitable examples of the coupling-component compound include para-substituted phenols, a typical example of which is paraphenylphenol; nucleus-substituted β -naphthols, a typical example of which is β -naphthol; pyrazolone compounds, a typical example of which is 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone; nucleus-substituted β -thionaphthols, a typical example of which is β -thionaphthol; and anilide acetoacetate derivatives, a typical example of which is anilide acetoacetate.

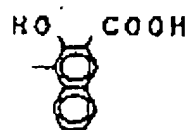
Some concrete examples of the residual groups of these coupling components, in other words, B in General Formula I, include the following.



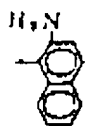
(wherein R^1 indicates H, acetylamino, methoxycarbonylamino, or methoxysulfonylamino),



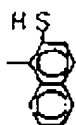
(wherein R^2 indicates H or halogen),



..... (c)



..... (d)

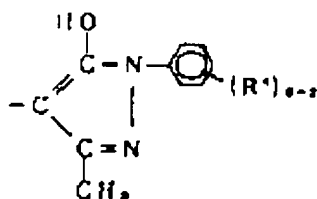


..... (e)



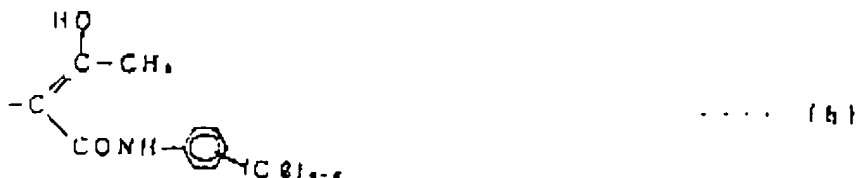
..... (f)

[wherein $(R^3)_{1-2}$ indicates 1 or 2 substituents R^3 , and R^3 s independently indicate halogen, methyl, methoxy, H, or hydroxy],

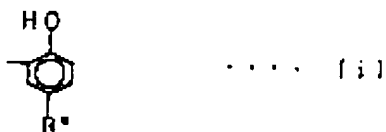


..... (g)

[wherein $(R^4)_{0-2}$ indicates 0 to 2 substituents R^4 , and R^4 s independently indicate halogen, sulfamoyl, or C_{1-14} alkyl],



[wherein $(Cl)_{0-2}$ indicates 0 to 2 substituents Cl],



(wherein R^5 indicates phenyl, halogen, or C_{1-14} alkyl), and



The metal (M) of a metallized dye represented by General Formula I indicates a metal that can form a complex. Some concrete examples include chromium, cobalt, iron, copper, nickel, zinc, aluminum, etc., which are selected from divalent or trivalent metals. Chromium, cobalt, and nickel are preferable among these.

The metallized dyes pertaining to the present invention are formulated by dispersing or dissolving a monoazo coloring matter, which is obtained by a well known diazo-forming/coupling reaction, in water and/or an organic solvent, preferably a water-soluble organic solvent, such as methanol, ethanol, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol, etc., in the presence of a desired metallizing agent, by adding a pH regulator, and by reacting them.

If A in General Formula I is a hydrogen atom, the dye is obtained by diluting the reacted solution/dispersion with mineral-acid-containing water so as to cause the reaction product /267 to precipitate and by filtering it.

If A is an amine or cationic surfactant, the dye is obtained by adding an amine or cationic surfactant to bring about a reaction and subsequently by filtering the precipitate.

Some examples of the metallizing agent include chromium chloride, chromium formate, chromium acetate, cobalt sulfate, cobalt acetate, cobalt chloride, cobalt tartrate, nickel chloride, copper sulfate, etc., as well as other various kinds of metal chelating agents.

Some examples of the amine here include butylamine, amylamine, hexylamine, octylamine, dodecylamine, cyclohexylamine, 2-ethylhexylamine, butoxypropanolamine, hexyloxypropanolamine, benzylamine, ethylene oxide-added amine, etc.

The following explains the method for formulating metallized dyes represented by General Formula I by referring to some concrete reference examples. Of course, these examples do not restrict the present invention in any way.

Reference Example 1 (Formulation of a monoazo coloring matter by a diazo-forming/coupling reaction)

After an aqueous hydrochloride solution of one molecular weight 4-chloro-2-aminophenol was prepared and cooled, an aqueous solution that contained 1.0 to 1.2 molecular weight sodium nitrite was added drop by drop to the aforesaid solution kept at 5° C or below, thereby forming a diazo compound.

The excess quantity of sodium nitrite was decomposed by an aqueous solution of sulfamic acid, thereby obtaining an aqueous solution of a diazonium salt of 4-chloro-2-aminophenol.

Next, this diazonium-salt aqueous solution was added drop by drop into a sodium hydroxide aqueous solution in which one molecular weight β -naphthol had been dissolved beforehand.

After the mixture was stirred at 5° C for several hours, a coupling reaction was carried out at 20° C to 60° C.

After the reaction, the reaction product was filtered and washed and then dried, thereby obtaining 254 g of a reddish brown coloring matter ①.

The structural formula of the coloring matter ① is



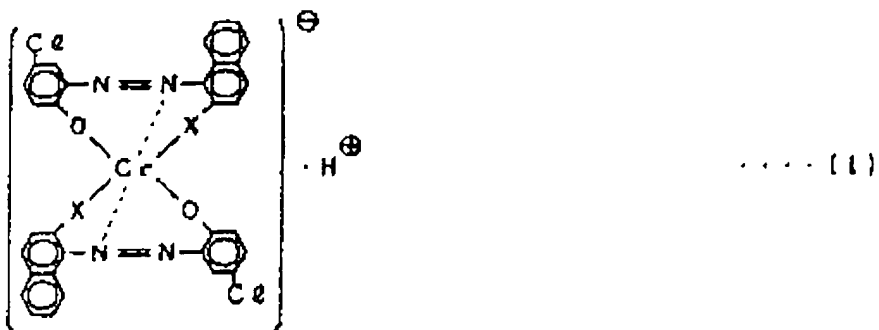
Reference Example 2 (Formulation of 1:2 metallized dye by the metallization of the coloring matter)

Two molecular weights of the coloring matter obtained in Reference Example 1 were dissolved or dispersed in water that contained 20 % ethylene glycol monomethylether, and the pH was adjusted to 6 to 7.

Thereafter, in a separate flask, a 20 % ethylene glycol monomethyl ether aqueous solution that contained chromium chloride (quantity of chromium: 0.85 to 1.2 atomic equivalent) was prepared and poured into the aforesaid coloring matter solution, and the mixture was then adjusted to alkaline and reacted at 90° C for 6 hours.

After it was confirmed that the coloring matter was entirely chromed, the pH was adjusted to 6, and filtration, washing with water, and drying were conducted, thereby obtaining a chromium complex dye (1).

The structural formula of the chromium complex dye (1) is



The following presents some examples of metallized dyes used in the present invention that have 4-chloro-2-aminophenol as the diazo component.

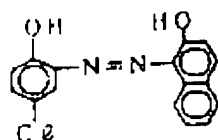
Of course, the dyes used in the present invention are not limited to these.



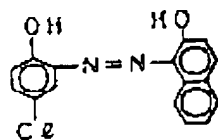
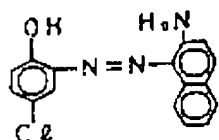
1:2 Chromium Complex



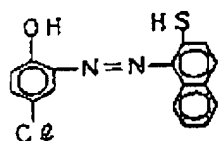
1:2 Cobalt Complex



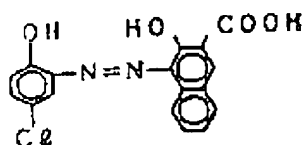
1:2 Nickel Complex

1:2 Chromium Complex
(Dodecyl Amine Salt)

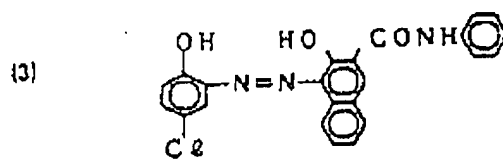
1:2 Chromium Complex



1:2 Cobalt Complex



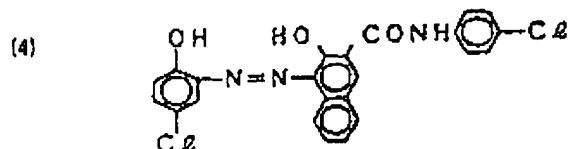
1:2 Chromium Complex



(3)

(8)

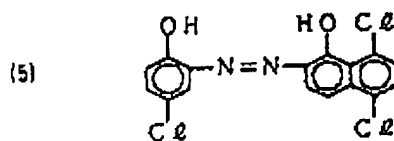
1:2 Chromium Complex



(4)

(9)

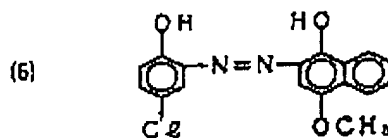
1:2 Chromium Complex



(5)

(10)

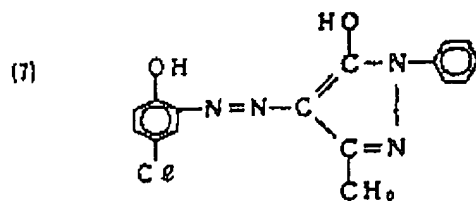
1:2 Chromium Complex



(6)

(11)

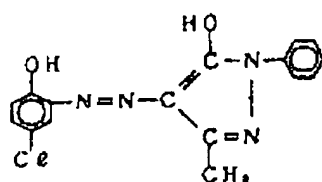
1:2 Chromium Complex



(7)

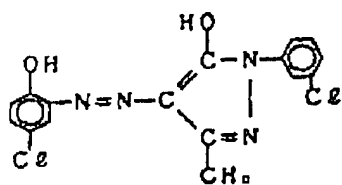
(12)

1:2 Chromium Complex



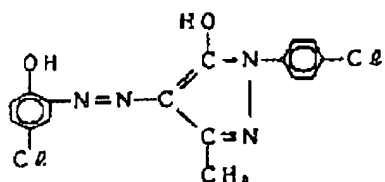
1:2 Cobalt Complex

(13)



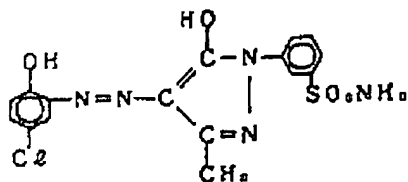
1:2 Cobalt Complex

(17)



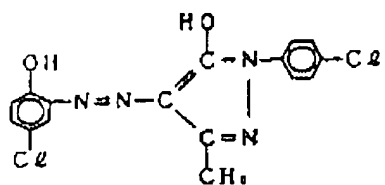
1:2 Chromium Complex

(14)



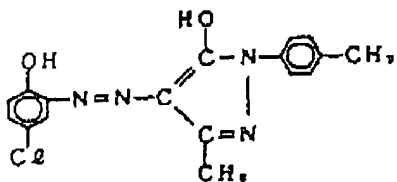
1:2 Chromium Complex

(18)



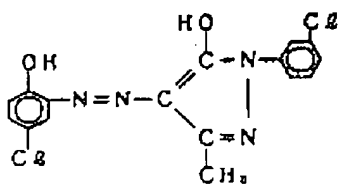
1:2 Cobalt Complex

(15)



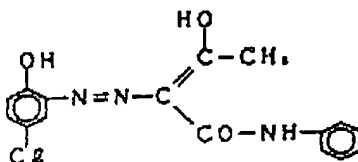
1:2 Chromium Complex

(19)



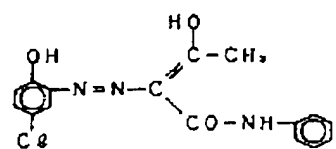
1:2 Chromium Complex

(16)



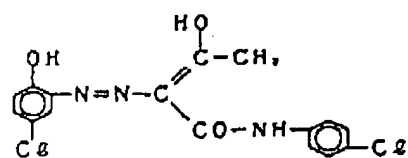
1:2 Chromium Complex

(20)



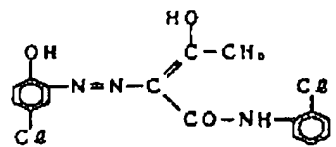
1:2 Nickel Complex

(21)



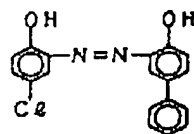
1:2 Chromium Complex

(25)



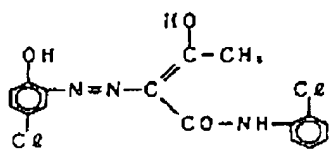
1:2 Chromium Complex

(22)



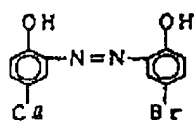
1:2 Chromium Complex

(27)



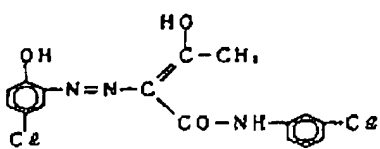
1:2 Cobalt Complex

(23)



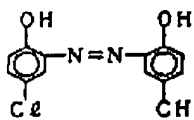
1:2 Chromium Complex

(28)



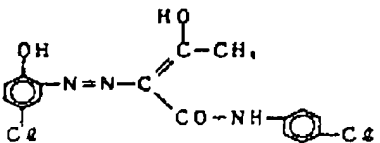
1:2 Chromium Complex

(24)



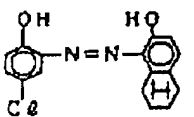
1:2 Chromium Complex

(29)



1:2 Cobalt Complex

(25)



1:2 Chromium Complex

(30)

When 1:2 metallized dyes represented by General Formula I, some typical examples of which have been given in the foregoing, are melted and kneaded with thermoplastic resins employed in the method of the present invention, some examples of said resins including general purpose plastics, such as polystyrene, polyacrylate, etc.; general-purpose engineering plastics, such as polyamide, polyester, polyacetal, polycarbonate, polybutylene terephthalate, modified polyphenylene ether, etc.; and what are called super-engineering plastics, such as polysulfone, polyallylate, polyamide imide, polyimide, etc., they can color the resins in the range of colors from yellow to orange to red to purple to black.

The hue/color mentioned here is the color seen when a dye is dissolved in a resin, and different metals (M) give different colors. When chromium is used as the metal, the deepest colors are obtained, and cobalt, nickel, etc., give lighter colors compared to chromium.

The quantity of a dye used here is usually 0.01 to 1.0 part, preferably 0.05 to 0.5 part, by weight per 100 parts by weight of a thermoplastic resin.

According to the application and purpose of the resulting molded product, the dyes may be mixed with colorants, such as inorganic pigments, organic pigments, etc., to adjust the colors.

[Effects of the Invention]

According to the coloring methods of the present invention, compared to the conventional coloring methods that use 1:2 metallized dyes, colored products of thermoplastic resins with excellent heat resistance and light resistance and also with sharp colors can be obtained.

Because the 1:2 metallized dyes used in the coloring method of the present invention have excellent solubility in resins, unlike pigments used heretofore, they give excellent transparency to the resulting colored products, and they also have strong tinting power; therefore, they can yield the same level of color intensity with a small quantity--for example, 1/2 to 1/10--of the quantity that pigments require. Therefore, according to the coloring method of the present invention, it becomes possible to easily avoid the deterioration of physical properties in molded products, which often occurs when plastics are colored. As a result, master batches with intense colors can be prepared easily, and adverse effects on such physical properties as tensile strength, elongation, etc., can be easily avoided in the process of drawing and forming colored products--for example, polyamide--into threads, films, etc. The resulting colored products also have excellent migration resistance.

As seen in the foregoing, according to the coloring method /270 of the present invention, a wide range of conditions can be used when forming the colored thermoplastic resins by various kinds of

forming methods, such as injection molding, extrusion molding, etc., and when applying it to automotive components, OA equipment, artificial hair, brushes, etc.; thus, the present invention is highly useful for industrial applications.

[Working Examples]

The following explains the present invention in further detail, referring to working examples. However, it goes without saying that the present invention is not restricted in any way by the following working examples as long as it is within the scope of the present invention.

Working Example 1

In a stainless steel tumbler were placed 1000 parts by weight of a polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part by weight of Dye Example 1 (in the following, arts by weight is abbreviated as arts and mixed thoroughly for one hour.

This mixture was melted and mixed at 260° C with a vent-type extruder (product name: E3OSV, a product of Enpura Sangyo Co.), and colored pellets were produced according to a conventional method.

Next, after these pellets were dried at 80° C for 3 hours, a test plate was prepared by an injection-molding machine (product name: K25-C, a product of Kawaguchi Ironwork Co.) according to a conventional method (240° C), and a black formed plate was obtained.

Working Example 2

Using 500 parts of polybutylene terephthalate (product name: PBT-1401, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 1, a purplish black formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 3

Using 500 parts of polystyrene resin (product name: Diarex-R 42108 1, a product of Mitsubishi Monsanto) and 2 part of Dye Example 1, a transparent purplish black formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 4

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Leona 1300S, a product of Asahi Chemical Industry) and 0.5 part of Dye Example 12, a red formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 5

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-3001, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 2, a purple formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 6

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 3, a reddish purple formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 7

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 4 (C₁₂-amine salt), a purplish black formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 8

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 27, a brown formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 9

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-3001, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 10, a black formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 10

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 9, a reddish black formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 11

Using 500 parts of polybutylene terephthalate (product name: PBT-1401, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 16, a red

formed plate was obtained according to the same process as in working example 1.

Working Example 12

Using 1000 parts of polyamide resin (product name: Amilan CM-1017, a product of Torey) and 1 part of Dye Example 20, an orange formed plate was obtained according to the same process as in Working Example 1.

Working Example 13

Using 500 parts of polystyrene resin (product name: Diarex-R 42108 1, a product of Mitsubishi Monsanto) and 2 part of Dye Example 24, a transparent orange formed plate was obtained /271 according to the same process as in Working Example 1.

The following presents some comparative examples in which were used comparative dyes, that is, the same 1:2 metallized dyes used in the present invention, except that the diazo component was replaced with something different.

Comparative Example 1

A bluish black formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 1, except that Comparative Dye (a) was used.

Comparative Example 2

A bluish purple formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 2, except that Comparative Dye (b) was used.

Comparative Example 3

A translucent brown formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 3, except that Comparative Dye (c) was used.

Comparative Example 4

A formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 4, except that Comparative Dye (d) was used. The color was light brown, but the plate was colored poorly and could not be called a satisfactory colored product.

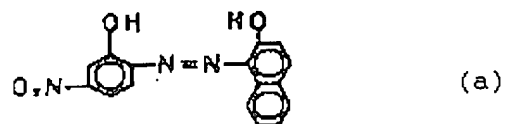
Comparative Example 5

An orange formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 12, except that Comparative Dye (e) was used.

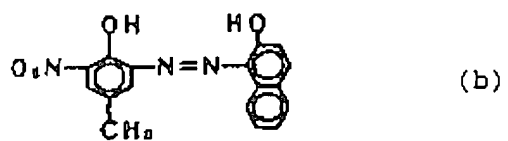
Comparative Example 6

A red formed plate was obtained in the same manner as in Working Example 11, except that Comparative Dye (f) was used.

The comparative dyes used in the aforesaid comparative examples are shown below.



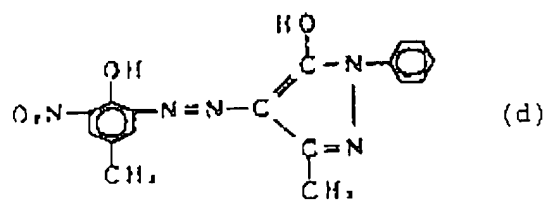
1:2 Chromium Complex



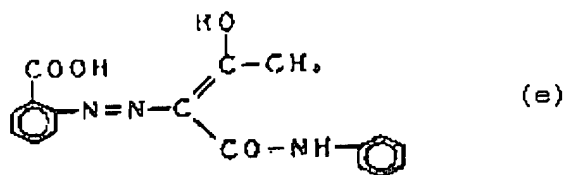
1:2 Chromium Complex



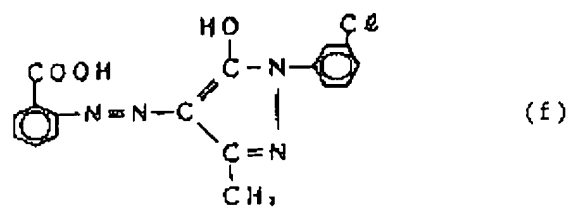
1:2 Chromium Complex



1:2 Chromium Complex



1:2 Chromium Complex



1:2 Chromium Complex

The aforesaid working examples and comparative examples were examined for heat resistance, light resistance, migration resistance, and color sharpness according to the following methods, and the results are shown in Table 1.

Heat Resistance

The injection molding condition was set to 300° C, and the test subject was kept at this temperature for 3 minutes, after which a test plate was prepared in the same manner as in the aforesaid working examples. The degree of fading/discoloration of the test plate was assessed by means of the gray scale (JIS L0804) against a plate prepared under normal conditions.

Light Resistance

A test sample was subjected to a fade meter (carbon arc type) for 40 hours and assessed by means of the blue scale (JIS L0841) against the normal condition.

Migration Resistance

A test plate was sandwiched between two colorless formed plates with a load of 200 g/cm² and kept at 120° C for 24 hours, and the degree of soiling of the colorless formed plates was assessed by means of the gray scale (JIS L0805).

Color Sharpness

It was visually evaluated. ○ indicates excellent; O, good; △, somewhat poor; and X, poor.

TABLE 1

/272

No.	Dye Ex.	Heat Resistance (level)	Light Resistance (level)	Migration Resistance (level)	Resin	Color	Color Sharpness
Working Example							
1	1	5	8	5	PA	black	◎
2	1	5	7	5	PBT	purplish black	◎
3	1	5	7	5	PS	purplish black	◎
4	12	5	7	5	PA	red	◎
5	2	4-5	7	5	PA	purple	◎
6	3	4-5	6	5	PA	reddish purple	○
7	4	4	5	4-5	PA	purplish black	○
8	27	4-5	5	5	PA	brown	○
9	10	4-5	5	5	PA	black	◎
10	9	4-5	5	5	PA	reddish black	○
11	16	5	5	5	PBT	red	◎
12	20	4-5	5	5	PA	orange	◎
13	24	4	5	5	PS	orange	◎
Comp. Example							
1	a	3	3	5	PA	bluish black	○
2	b	3	4	5	PBT	bluish purple	○
3	c	4	4	5	PS	brown	△
4	d	1	-	5	PA	light brown	×
5	e	2-3	5	5	PA	orange	○
6	f	4-5	5	5	PBT	red	○

In Table 1, PA indicates polyamide; PBT, polybutylene terephthalate; and PS, polystyrene. Comparative Example 4 showed extreme fading from heat, and its light resistance could not be determined.